

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(21) Aktenzeichen: 196 28 888.6-45  
(22) Anmeldetag: 17. 7. 96  
(43) Offenlegungstag: —  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 15. 1. 98

(2)

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

(73) Patentinhaber:

Siemens AG, 80333 München, DE

(72) Erfinder:

Preidel, Walter, Dr.rer.nat., 91058 Erlangen, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

NICHTS ERMITTELT

(54) Brennstoffzelle mit erhöhter Durchmischung in den Elektrodenporen und Verfahren zum Betreiben einer solchen Brennstoffzelle mit alternierendem Betriebsdruck

(57) Der erfindungsgemäße, alternierende Betriebsdruck mit ausreichend hoher Amplitude und Frequenz der Druck-Alternierung, erhöht den mittleren Umsatz des Mediums an der Elektrokatalysatorschicht der Brennstoffzelle deutlich, weil eine verstärkte Durchmischung von Medium und Katalysatorpartikeln in den Poren der Elektroden stattfinden kann. Es wurde festgestellt, daß die Umsatzrate des Methanols an den Elektrokatalysatorpartikeln nicht einer linearen Funktion folgt, so daß mit Druckerhöhung keine linearproportionale Umsatzerhöhung einhergeht. Der Umsatz von Methanol nimmt vielmehr mit dem Druck weniger als linear zu. Es ist möglich, durch einen beispielsweise sich sinusförmig ändernden Druck mit ausreichend hoher Amplitude und Frequenz den mittleren Umsatz von Methanol zu erhöhen, verglichen mit dem Umsatz bei dem sich aus den Druckänderungen ergebenden mittleren Betriebsdruck. Dieses Prinzip wird erfindungsgemäß ausgenutzt.

DE 196 28 888 C 1

DE 196 28 888 C 1

Die Erfindung betrifft eine Brennstoffzelle, die einen Elektrolyten, beidseitig davon Elektrokatalysatoren und zwei poröse Elektroden umfaßt, wobei die Leistungsdaten, bei gleichbleibenden Betriebsparametern wie Temperatur, Druck und Konzentrationen der Medien, optimiert sind.

Bislang werden Brennstoffzellen, wie beispielsweise die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC), unter einem konstanten Betriebsdruck betrieben. Nachteilig daran ist, daß ein gleichbleibender Betriebsdruck keine Bewegung und damit Durchmischung der Medien in oder zwischen den Katalysatorteilchen in den Poren der Elektroden bewirkt. Eine Durchmischung steigert die katalytische Effektivität jedes einzelnen Katalysatorteilchens und kann so entweder zu einer Verminderung des Bedarfs an Katalysator oder zur Umsatz- oder Leistungssteigerung der Brennstoffzelle bei ansonsten gleichen Betriebsparametern, wie eingesetzter Konzentration, d. h. Menge pro Zeiteinheit an Medium, Druck und Temperatur, führen.

Nach dem Stand der Technik kann die katalytische Effektivität nur über Konzentrations-, Temperatur- oder Druckerhöhung des Mediums optimiert werden; eine Durchmischung wird damit nicht erreicht. Bei dem zukünftig angestrebten Einsatz von Brennstoffzellen, beispielsweise der DMFC, in der dezentralen Energieversorgung und bei der Elektrotraktion, ist es jedoch erstrebenswert, die bislang nur mit höheren Drucken, höherer Temperatur oder höheren Konzentrationen erreichbaren Leistungsdaten auch bei niedrigeren, beispielsweise nur wenig über dem Atmosphärendruck liegenden Betriebsdrucken, zu erreichen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, eine Brennstoffzelle zur Verfügung zu stellen, bei der die Versorgung der Katalysatorteilchen mit Medium, d. h. Brennstoff und/oder Oxidans, unabhängig von der absoluten Höhe des Drucks, der absoluten Höhe der Temperatur oder der Konzentration an Medium optimiert ist.

Im Rahmen der Erfindung wurde festgestellt, daß die Umsatzrate des Methanols an den Elektrokatalysatorteilchen keiner linearen Funktion folgt, so daß mit Druckerhöhung auch keine gleichmäßig-ansteigende Umsatzerhöhung einhergeht. Der Umsatz von Methanol nimmt vielmehr mit dem Druck weniger als linear zu. Als Grund dafür wurde eine mangelnde, und mit steigendem Druck immer geringer werdende Durchmischung der Katalysatorteilchen in den Poren der Elektroden angenommen. Es konnte entsprechend gezeigt werden, daß es möglich ist, durch einen, beispielsweise sich sinusförmig ändernden Druck (mit ausreichend hoher Amplitude und Frequenz) den mittleren Umsatz von Methanol, verglichen mit dem Umsatz beim (sich aus den Druckänderungen ergebenden) mittleren Betriebsdruck, zu erhöhen. Allgemeine Erkenntnis der Erfindung ist schließlich, daß ein alternierender Betriebsdruck mit ausreichend hoher Amplitude und Frequenz der Druck-Alternierung, den mittleren Umsatz des Mediums in der Elektrokatalysatorschicht deutlich erhöht, weil eine verstärkte Durchmischung von Medium und Katalysatorteilchen in den Poren der Elektroden stattfindet. Dieses Prinzip wird erfindungsgemäß ausgenutzt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Brennstoffzelle, die einen Elektrolyten umfaßt, der beidseitig von Elektrokatalysatorteilchen und zwei porösen Elektroden, die mit Medium umspült werden, umge-

ben ist, bei der Mittel vorgesehen sind, die eine erhöhte Durchmischung von Elektrokatalysatorteilchen und Medium in den Poren der Elektroden bewirken.

Außerdem ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle, bei dem die Höhe des Betriebsdrucks der Zelle variiert, so daß die Druckschwankungen im System eine erhöhte Durchmischung von Elektrokatalysatorteilchen und Medium in den Poren der Elektroden bewirken. Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen sowie aus der Beschreibung.

Nach einer Ausführungsform der Erfindung werden Druckschwankungen in der Brennstoffzelle erzeugt. Diese Druckschwankungen können beispielsweise durch piezokeramische Membranen, Scheiben oder Platten, die in Schwingungen versetzt werden, entstanden sein. Dabei ist es möglich, daß solche Scheiben, Membranen oder Platten in kurzem Abstand und ungefähr parallel zu den Elektroden angebracht sind. Damit eine ungehemmte Umspülung der Elektrode mit Medium weiterhin gewährleistet ist, kann die Membran, Scheibe oder Platte aus piezokeramischem Material mit Löchern oder anderen Durchlässen versehen sein. Es ist jedoch auch möglich, die ungehinderte Umspülung dadurch zu erreichen, daß die Membran, Scheibe oder Platte nicht die ganze Fläche der Elektrode parallel einnimmt, sondern sich nur auf einen Teilbereich bezieht, so daß um die Membran, etc. herum das Medium ungehindert strömen kann. Zudem wird durch die Schwingungen der — beispielsweise — piezokeramischen Membran das Medium auch angesaugt und somit eine ausreichende Umspülung der Elektrode gewährleistet.

Als "Elektrolyt", "Elektrolytschicht oder -folie" werden die für die jeweiligen Brennstoffzellen-Typen gängigen Elektrolyten bezeichnet, beim Beispiel der DMFC handelt es sich dabei i. a. um protonenleitende, fest Polymere, wie Nafion (reg. Marke) oder sulfonierte Polystyrolmembranen.

Als "Elektrokatalysatoren" oder "Elektrokatalysatorteilchen oder -teilchen" werden allgemein die Katalysatorteilchen, die in den gängigen Brennstoffzellen an den Elektroden verwendet werden, bezeichnet. Bei der erfindungsgemäß im Vordergrund stehenden DMFC handelt es sich dabei anodenseitig um eine Platin-Ruthenium-Verbindung (bevorzugt aber nicht ausschließlich) und kathodenseitig um reines Platin, Platin auf Kohlenstoff oder ähnliches.

Als "poröse Elektroden", "Elektroden mit Poren" oder "Stromkollektoren" werden üblicherweise Werkstoffe auf Kohlenstoffbasis, z. B. Kohlefaserpapiere oder -gewebe, eingesetzt. Diese sind über der aktiven Katalysatorschicht mit den Elektrokatalysatorteilchen angebracht und durch sie werden die Medien zu den Elektrokatalysatorteilchen hin- und die Produkte der elektrochemischen Umsetzung wie Strom, Wärme und Wasser abgeführt.

Als "Medium" werden sowohl Brennstoff wie auch Oxidans bezeichnet, wobei der Brennstoff im Fall der DMFC Methanol, ein Methanol-Wasser-Gemisch oder andere Brennstoffgemische, ist und das Oxidans Luft oder reiner Sauerstoff. Die Erfindung soll jedoch, wie bereits erwähnt, nicht auf DMFC eingeschränkt sein, sondern die beispielhafte Erläuterung anhand der DMFC dient lediglich dazu, die Erfindung klarer darzustellen.

Als "Mittel, die eine erhöhte Durchmischung von Elektrokatalysatorteilchen und Medium in den Poren

der Elektroden bewirken", werden bevorzugt Mittel, die Druckschwankungen erzeugen, verstanden. Es lassen sich aber auch andere Mittel, wie kleine Rühraggregate oder sonstige Mittel, die die lineare Strömung stören, mit der die Medien die Elektroden umspülen, erfindungsgemäß einsetzen. Zum Beispiel ist es auch denkbar, den ganzen Brennstoffzellenstapel, den gesamten "stack" also, in Schwingung zu versetzen und dadurch die erfindungsgemäß erhöhte Durchmischung zu erzielen.

Mittel, die Druckschwankungen erzeugen, sind wiederum bevorzugt, aber nicht ausschließlich, Membranen, Platten oder Scheiben, die zur Druckerzeugung in Schwingungen versetzt werden können. Als praktikabel haben sich dabei Ausführungen erwiesen, bei denen solche Scheiben etc. aus piezokeramischem Material sind. Es können jedoch auch andere Mittel, mit denen ein alternierender Betriebsdruck erzeugt werden kann, wie Kompressoren oder Pumpen als "Mittel, die eine erhöhte Durchmischung von Elektrokatalysatorpartikel und Medium in den Poren der Elektroden bewirken" eingesetzt werden.

Als "Druckschwankungen" werden beispielsweise sinusförmig sich ändernde Betriebsdrucke bezeichnet, wobei jede angewandte Amplitude des Drucks gewährleistet, daß zu jedem Zeitpunkt eine ausreichende Versorgung der porösen Elektroden und der Katalysatorpartikeln mit Medium sichergestellt ist und auch, daß ein zu hoher Druck, der die Poren der Elektroden oder den Elektrolyten beschädigen würde, vermieden wird. Die Frequenz und Höhe (= Amplitude) der Druckschwankungen ist je nach Art der Brennstoffzelle variabel und muß für das jeweilige Betriebssystem gefunden und optimiert werden.

Als "Betriebsdruck" wird der mittlere Druck bezeichnet, mit dem die Medien die Elektroden der Brennstoffzelle umströmen.

Als "kurzer Abstand zu der Elektrode" werden Abstände im Bereich weniger Zentimeter, oder in der Größenordnung von mm und  $\mu\text{m}$ , verstanden.

Das genaue Material der Elektrokatalysatoren, Elektroden oder sonstiger Bestandteile der Brennstoffzelle soll den Umfang der Erfindung nicht beschränken, weil jede gängige Brennstoffzelle, wenn ihre Elektroden erfindungsgemäß besser mit dem Medium durchmischt werden, eine höhere Effektivität zeigt und daher höhere Leistungsdaten liefert.

Bei einer erfindungsgemäß verwendeten piezokeramischen Scheibe oder Membran kann diese auf beiden Seiten mit einer Metallisierungsschicht versehen sein, um eine Schwingung mit einem elektrischen Wechselfeld mit geeigneter Frequenz und Amplitude zu ermöglichen. Damit dieses Wechselfeld und die metallisierten Flächen den Betrieb der Brennstoffzelle nicht stören, ist die piezokeramische Scheibe, Platte oder Membran wiederum mit den Erregerelektroden vollständig, bis auf Kontaktflächen oder Kontaktstüfe, mit einer isolierenden Polymerschicht zu umhüllen. Als Erregerelektroden werden dabei die obengenannten Metallisierungsschichten bezeichnet. Die isolierende Polymerschicht ist dann wiederum mit einer Schicht aus einem, in diesem Medium leitenden aber nicht korrodierenden, Metall oder anderem Material, wie beispielsweise Gold, vollständig zu bedecken. Damit wäre ein elektrischer Kontakt zwischen dem Elektrokatalysator oder dem Kohlepapier einerseits und der Kontaktfläche der Elektroden oder den bipolaren Platten des Brennstoffzellenstapels andererseits gewährleistet.

Die Druckschwankungen können über die gesamte Elektrodenfläche oder auch nur partiell entlang der Elektrodenfläche sowohl an der Anode als auch an der Kathode erzeugt werden. Durch die Druckschwankungen bzw. die Auslenkung der ggf. piezokeramischen Membran oder Scheibe wird in dem Elektrolyten und in der Elektrode bzw. in dem Elektrolyten zwischen den Katalysatorpartikeln eine zusätzliche Bewegung induziert, die zu einer erhöhten Durchmischung des Elektrolyten mit dem Medium, beispielsweise bestehend aus einem Gemisch von Wasser und Methanol, führt. Damit wird — um bei diesem Beispiel zu bleiben — der Umsatz des Methanols bei gegebener Stromdichte erhöht. Die Folge ist u. a., daß eine geringere Methanol-Konzentration zur Erzielung einer bestimmten Leistung ausreicht, und mit der Erniedrigung der ursprünglich einzusetzenden Methanolkonzentration auch weniger Methanol durch die Polymermembran zu der Kathode gelangt. Damit wird dann zusätzlich auch noch die Alterung der Kathode verringert, weil die schädliche Spülrate der Kathode vermindert wird.

#### Patentansprüche

1. Brennstoffzelle mit einem Elektrolyten, der beidseitig mit von Medium umspülten Elektrokatalysatorpartikeln und zwei porösen Elektroden umgeben ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Brennstoffzelle über Mittel zur Erzeugung und Aufrechterhaltung frequenzvariabler Schwankungen des Betriebsdruckes verfügt, was eine erhöhte Durchmischung von Medium und Elektrokatalysatorpartikeln in den Poren der Elektroden bewirkt.
2. Brennstoffzelle nach Anspruch 1, bei der die Mittel zur Erzeugung von Druckschwankungen des Betriebsdruckes in dem Medium sind, das beide oder nur eine der Elektroden und die dortigen Elektrokatalysatorpartikel, umspült.
3. Brennstoffzelle nach Anspruch 2, bei der die Mittel zur Erzeugung von Druckschwankungen, Membranen, Scheiben oder Platten umfassen.
4. Brennstoffzelle nach Anspruch 3, bei der die Membranen, Scheiben oder Platten ungefähr parallel und in kurzem Abstand zu der oder den Elektrode(n) angebracht sind.
5. Brennstoffzelle nach einem der vorstehenden Ansprüche 2 bis 4, bei der die Mittel zur Erzeugung der Druckschwankungen aus piezokeramischem Material sind.
6. Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle die einen Elektrolyten umfaßt, der beidseitig von Elektrokatalysatorpartikeln und zwei porösen Elektroden, die mit Medium umspült werden, umgeben ist, bei dem die Höhe des Betriebsdruckes der Zelle variabel eingestellt wird, so daß durch frequenzvariable Druckschwankungen im System eine erhöhte Durchmischung von Elektrokatalysatorpartikel und Medium in den Poren der Elektroden bewirkt wird.

- Leerseit -